

75



特 許 願 1

昭和50年11月21日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1. 発明の名称  
電子放射陰極用素材の製造法
2. 発明者  
住 所 トウキョウト マチダ シアサヒチ  
東京都町田市旭町3-5-1  
デンキカガクコウギョウカブシキカイシャ チュウオウケンキョウゴナ  
電気化学工業株式会社 中央研究所内  
氏 名 ヒラ オカ ヒデ オ  
平 岡 秀 雄 (ほか2名)
3. 特許出願人  
住 所 郵便番号 100 TEL 502-5511  
チヨダクコウカダヨウ  
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号  
名 称 (329) デンキカガクコウギョウ  
電気化学工業株式会社  
代 表 者 ヒラ オカ 秀 雄

4. 添付書類の目録

- |               |    |   |
|---------------|----|---|
| (1) 明 細 書     | 1  | 通 |
| (2) 願 書 副 本   | 50 | 通 |
| (3) 審 査 請 求 書 | 1  | 通 |

50 139900

方式

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 52-64267  
④公開日 昭52.(1977) 5.27  
②特願昭 50-139900  
②出願日 昭50.(1975) 11.21  
審査請求 有 (全3頁)

庁内整理番号

7190 54  
7059 41

②日本分類

99 A11  
2031C24

⑤ Int.Cl?

H01J 1/14  
C04B 35/58

識別  
記号

105

明 細 書

1. 発明の名称

電子放射陰極用素材の製造法

2. 特許請求の範囲

六硼化カルシウム型結晶構造を有する六硼化物粉末又はその複合系粉末に黒鉛または窒化ホウ素を0.1~10重量%加え、温度1500~2300℃、圧力100~300kg/cm<sup>2</sup>で熱圧成形することを特徴とする電子放射陰極用素材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子放射用陰極材料として有用なCaB<sub>6</sub>型結晶構造の多結晶性素材の製造に関する。従来よりこれらの六硼化物は電子放射用陰極材料として知られている。これらの六硼化物は、W、Taなどの耐高温金属より仕事関数が小さく、放射電流密度が高いほど優れた特徴がある。しかしながら、これに用いられる六硼化物の針状陰極は先端の形状、曲率半径を熱電子放射の場合は約20μに、電界放射型陰極の場合は0.5μ以下に

する必要がある。

これまで、LaB<sub>6</sub>の針状陰極の作成は電解研磨法等によつてなされている。しかしながら、陰極として必要な曲率半径を再現性よくおさえることは大変難しい。なぜなら多結晶性で形成されているLaB<sub>6</sub>陰極ロッドを電解研磨法により先端加工する場合、ロッドを形成しているLaB<sub>6</sub>粒子は、しばしば粒界より剝離、脱落を起し、粒子径より小さな曲率半径をもつ陰極を作成することを困難にしている。

そのため、できるだけ粒子径の小さなLaB<sub>6</sub>素材が要求されるが、従来の焼結法、熱圧成形法では、いかに原料粉末の粒径を小さくおさえても、焼結に際して、 $D^3 - D_0^3 = k t^m$ で示される一般式により温度、時間と共に粒成長を起し、陰極用素材として満足する微細粒子径をもつ素材を得ることは出来ない。なおDは時間tにおける焼結後の結晶粒径、D<sub>0</sub>は時間t=0における結晶粒径、k、mは温度における定数であり、一般に温度と共に増大する。

本発明は上述の欠点を解消し、粒成長を抑制した電子放射陰極素材を提供するものである。

本発明は  $\text{CaB}_6$  型結晶構造を有する  $\text{CaB}_6$  粉末又はこれらの複合系粉末に黒鉛、又は窒化ホウ素を添加し熱圧成型することを特徴とするものであつて、得られた成型体は六硼化物の粒子径の成長の少ないものである。

本発明で用いる  $\text{LaB}_6$  などの硼化物は 99% 以上の高純度のものが好ましい。またこれに加える黒鉛又は窒化ホウ素も 99% 以上の高純度のものが好ましく、その添加量は 0.1 ~ 10 重量% の範囲が望ましい。何故なら 0.1 重量% 以下では、粒成長抑制の効果が乏しく、10 重量% 以上の添加は仕事関数の上昇及び放射電流密度の低下が予想されるからである。

以上は熱電子放射材料として  $\text{LaB}_6$  の場合につき説明したが、他の硼化物系熱電子放射材料、例えば  $\text{BaB}_6$ 、 $\text{YB}_6$ 、あるいはその複合系例えば 65 mol%  $\text{LaB}_6$  - 35 mol%  $\text{BaB}_6$  についても同様な結果を得、その他の硼化物系電子放射材料、例えば

特開昭52-64267(2)  
 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{EuB}_6$ 、 $\text{GdB}_6$  などにも本発明は適用できる。

以下、実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

市販の平均粒径  $14\mu$  をもつ  $\text{LaB}_6$  粉末 (Hermann C. Starck 社製) にカーボンブラック (旭カーボン #70 HAF) を 0 ~ 5 重量% 添加し、トリクロルエチレンを加え、湿式にて良く混合した。乾燥後、混合粉末を黒鉛ダイスに入れ、温度  $2040^\circ\text{C}$ 、圧力  $250\text{kg}/\text{cm}^2$ 、真空炉中にて 30 分間熱圧成形した。冷却後、黒鉛型より焼結体を取り出した。なお、この焼結体の相対密度は 93 ~ 98 % であつた。この焼結体を中央部よりダイヤモンドカッターで切断し、その表面を通常の方法で研磨、ラッピングし、その後  $\text{HF}$  -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{HCl}$  のエッチング液に 60 秒浸し表面をエッチングした。これにより  $\text{LaB}_6$  の粒界が明らかとなり、平均結晶粒径を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

カーボンブラック の 添 加 量	$\text{LaB}_6$ ホットプレス 焼結体の平均結晶粒径
0 重量%	$400\mu$
1 "	$16\mu$
3 "	$14\mu$
5 "	$14\mu$

ここで示す粉末の平均粒径は沈降天秤法によつて測定し、又焼結体の平均結晶粒径は顕微鏡写真から  $\frac{1}{2} \times (\text{結晶の長径} + \text{短径})$  より求めた。

#### 実施例 2

平均粒径  $2\mu$  に微細化した  $\text{LaB}_6$  粉末にカーボンブラック及び窒化硼素 (電気化学工業機製) を 5% 添加し、トリクロルエチレンを加え湿式法により良く混合した。乾燥後、実施例 1 と同じ条件にて熱圧成形した。冷却後、黒鉛型より取り出しその中央切断面の粒径を測定した。その結果、両者共に粒成長は認められなかつた。更にこの熱圧焼結体を  $2050^\circ\text{C}$  真空中で 1 時間加熱を行ない、

取り出し後粒径を測定したが、ここでも粒成長は認められなかつた。

このような実施例により製られた  $\text{LaB}_6$  素材より超音波加工機により  $0.2\text{mm}$  径のロッドに切り出し、電解研磨法で先端の加工を行なつた。その結果、曲率半径  $5\mu$  をもつ陰極材を得ることができた。なお、ここに添加したカーボンブラック、窒化ホウ素の粒径は  $De \approx d/f_a$  の式より出来るだけ小さい方が好ましいが、市販のコロイド型グラファイトのような超微細粒子では有効でない。ここで  $De$  は添加材を加えた際の焼結後の限界結晶粒径、 $d$  は添加材の粒子径、そして  $f_a$  は添加材の体積比率である。

加えて  $\text{LaB}_6$  は高い弾性係数をもつため熱的衝撃に弱く、通常の焼結法あるいは熱圧成形法では冷却過程において成形体に亀裂が生じ、良い素材を得ることができない。そのため、焼結後はそれより若干低い温度で 2 ~ 20 時間のアニーリングが必要で、更にきわめてゆっくりと冷却しなければならない。しかしながら、ここで低い弾性係数を

もつ黒鉛及び窒化ホウ素の添加により、これらの操作なしに亀裂の生じない成形体を得ることができた。

特開昭52-64267(3)

5. 前記以外の発明者

居所 トウキョウトマチダシアサヒマチ  
東京都町田市旭町3-5-1  
デンキカガクガクキョウカシカイシャチノウオウケンキョウシヨナイ  
電気化学工業株式会社 中央研究所内  
氏名 花岡 彌 三  
居所 岡 所  
氏名 石 井 正 司

特許出願人 電気化学工業株式会社

手 続 補 正 書

昭和51年1月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特願第139900号

2. 発明の名称

電子放射陰極用素材の製造法

3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 〒100

(329) 電気化学工業株式会社

代表者 花岡 彌 三

4. 自発補正

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

1) 明細書第3頁第3行目の「... CaB<sub>6</sub> 粉末...」を「... LaB<sub>6</sub> 粉末...」に訂正する。

2) 同第4頁第15行目の「... Hcθ ...」を「... HClθ ...」に訂正する。

JP-A-52-64267

1. Title of the Invention

Method of manufacturing a material for an electron  
emitting cathode

2. Scope of the Claim for Patent

A method of manufacturing a material for an electron emitting cathode which comprises adding from 0.1 to 10% by weight of graphite or boron nitride to a hexaboride powder containing a calcium hexaboride type crystal structure or a composite powder thereof and hot press molding the same at a temperature from 1500 to 2300°C under a pressure of 100 to 300 kg/cm<sup>2</sup>.